

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-312920

(43)Date of publication of application : 25.10.2002

(51)Int.Cl.

G11B 5/708
G01N 13/10
G11B 5/70
// G01N 13/16

(21)Application number : 2001-119751

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 18.04.2001

(72)Inventor : KUNIKATA NOBUNOSUKE
SUZUKI MASAKI
TAKANO HIROAKI

(54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a magnetic recording medium in which high output/high density recording is carried out, and which is excellent in traveling durability such as head abrasion characteristics and head staining.

SOLUTION: Such magnetic recording medium is provided that is provided with a magnetic layer containing ferromagnetic powders, a binder and a polishing agent on a nonmagnetic support and is made to have 5% or less number of polishing agent projections of 15 nm or higher among the number of all polishing agent projections per 450 μ m² present on the surface of the magnetic layer, measured by using a atomic force microscope, to 5% or lower.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-312920
(P2002-312920A)

(43) 公開日 平成14年10月25日 (2002. 10. 25)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト (参考)
G 1 1 B 5/708		G 1 1 B 5/708	5 D 0 0 6
G 0 1 N 13/10		G 0 1 N 13/10	G
G 1 1 B 5/70		G 1 1 B 5/70	
// G 0 1 N 13/16		G 0 1 N 13/16	A

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2001-119751 (P2001-119751)

(22) 出願日 平成13年4月18日 (2001. 4. 18)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 國方 暢之介

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 鈴木 雅樹

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 高出力・高密度記録であって、ヘッド摩耗特性およびヘッド汚れ等の走行耐久性に極めて優れた磁気記録媒体を提供すること。

【解決手段】 非磁性支持体上に、強磁性粉末、バインダー及び研磨剤を含有する磁性層を設け、原子間力顕微鏡を用いて測定された磁性層表面に存在する450 μm^2 当たりの全研磨剤突起数のうち、高さ15nm以上の研磨剤突起数を5%以下とした磁気記録媒体が提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非磁性支持体上に、強磁性粉末、バインダー及び研磨剤を含有する磁性層を設けた磁気記録媒体において、

原子間力顕微鏡を用いて測定された磁性層表面に存在する $450\mu\text{m}^2$ 当たりの全研磨剤突起数のうち、高さ 15nm 以上の研磨剤突起数が 5% 以下であることを特徴とする磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、磁性層と非磁性支持体からなる磁気記録媒体に関する。更に詳しくは、VTRのヘッド摩耗が改良され、VTRのヘッド汚れが抑制される等の走行安定性に優れ、しかも高出力を保つ磁性層を有する磁気記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】一般にオーディオ用、ビデオ用、コンピューター用（ディスク、バックアップテープ）等の磁気記録媒体として、強磁性微粉末をバインダー（結合剤）中に分散させた磁性層を非磁性支持体上に設けた磁気記録媒体が用いられている。従来これらの磁気記録媒体は、磁性層として強磁性微粉末、バインダー、研磨剤を含むものが使用されてきた。このうち特に研磨剤は、ビデオテープレコーダー（VTR）のヘッド汚れを抑制し、常に最良の画像と音声、データ記録を得るために使用されている。この目的のために、様々な研磨剤が提案され、例えば特公昭49-39402号公報、特開昭57-183628号公報、米国特許3630910号明細書、特開昭57-179945号公報等に開示されている。

【0003】近年、これらの磁気記録媒体は高密度記録が要求され、磁気記録媒体表面の超平滑化などにより再生出力／雑音の高出力化や低雑音化、強磁性微粉末の微粒子化、金属粉末化、高充填化、磁気記録媒体の薄手化が要求されている。また記録密度の向上や高画質化のためにはVTRでの磁気記録媒体への書き込み速度や呼び込み速度の短縮化や記録方式（アナログ方式からデジタル方式）の変更、記録幅の減少（ $5\sim 20\mu\text{m}$ ）や記録最短波長の減少（ $0.1\sim 0.9\mu\text{m}$ ）が必要で、ヘリカルスキューンVTRにおいてはヘッドシリンダー速度が 5400rpm 以上、またテープとヘッドとの相対速度も 20m/sec をはるかに越えるようになってきている。このような高出力や高速運動適性を磁気記録媒体に持たせるためには、磁気記録媒体がVTRの走行系やヘッド、シリンダー系で走行安定性の確保が必要不可欠であり、この目的のために、さきに述べた研磨剤以外にカーボンブラックや有機化合物の各種潤滑剤が用いられている。

【0004】これらの磁気記録媒体の大きな問題点は、VTRヘッドとの相性である。高密度記録化のために薄

手化、超平滑化を達成しようとしたとき、VTRのヘッドに対し摩擦係数を下げることがきわめて困難である。摩擦係数が上昇すると磁性層の表層が削れヘッドが汚れる。このため先に述べたような研磨剤を磁性層中に添加するが、ヘッド汚れに対し充分効果があるような量を添加するとヘッド摩耗が著しく増加する。ヘッド摩耗が増加するとヘッド材質はより硬い方向にすることが提案され、このため再び磁性層の研磨剤量を増やさなくてはならなくなる。

10 【0005】また、研磨剤添加量を増やすとVTRヘッドを傷つけることによるVTRヘッド面の粗面化の現象が起こる。この場合には、ヘッドと媒体とのスペーシングが広がることで出力低下が起きることや、粗面化したヘッドによる磁性層の表層が削れて、逆にヘッド汚れが発生してしまうことになる。さらに、研磨剤添加量を増やすことは、磁性層中の磁性体の充填率が下がり、出力の低下につながる。このように研磨剤添加量のみによる特性の制御では、従来ヘッド摩耗とヘッド汚れのバランスはいずれかの特性を犠牲にするものであった。

20 【0006】高密度記録化のために薄手化、超平滑化を達成しようとしたときに発生する課題である。VTRのヘッドに対する摩擦係数を低下させるために、研磨剤以外に潤滑剤の添加が行なわれる。摩擦係数低下のための潤滑剤の添加は出力低下やヘッド汚れを引き起こす磁性層の可塑性をもたらし、潤滑剤の添加によって、摩擦係数の低下と出力低下のバランスを取ることもきわめて困難であった。

30 【0007】また磁性層の表面に於ける研磨剤の存在量を規定して耐久性を改良しようとする提案がされている。例えば特開昭61-57036号公報には、モース硬度6以上の研磨剤粒子を磁性粉に対して $3\sim 15$ 質量％の割合で含有させ、且つ磁性層表面における単位面積当たりの粒子の平均個数を 0.25 個/ μm^2 以上に定めた磁気記録媒体が開示されている。また、特開昭60-93631号公報には、モース硬度7以上の非磁性研磨剤粒子を磁性層表面 $100\mu\text{m}^2$ 当たり20個以上に定めた磁気記録媒体が開示されている。特開平6-52541号公報には、磁性層表面に存在する研磨剤の平均突起高さを 15nm 以下にすることによりヘッド摩耗及びヘッド汚れを改善することが記載されている。特開平6-12651号公報では、電磁変換特性と走行性、耐久性に優れたバランスの取れた磁気記録媒体を得るために、磁性層の表面粗度 R_a を $0.015\mu\text{m}$ 以下とし、かつ高さ $0.03\mu\text{m}$ 以上の突起を 1mm^2 当たり $125,000\sim 250,000$ 個存在させることが提案されている。さらに、特開平6-309650号公報では、磁性層表面の R_a 値を小さくした場合の摩擦係数の増加に伴う走行安定性が低下する問題を解決し、信頼性の高い磁気記録媒体を提供するために、磁性層に潤滑剤を磁性粉 100 質量部に対して $8\sim 30$ 質量部添加し、且つ

記磁性層の最も高い突起の頂点から垂直方向下方20nmに位置しベースフィルムに平行な水平面よりも高い突起の数を400~2500個/mm²とすることを提案している。

【0008】しかしながら、これらの提案にあって、初期ヘッド摩耗、ヘッド粗面化、ヘッド汚れ、出力低下の全ての項目にわたって満足するものは得られなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高出力・高密度記録であって、ヘッド摩耗特性およびヘッド汚

れ等の走行耐久性に極めて優れた磁気記録媒体を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明によれば下記構成の磁気記録媒体が提供されて、本発明の上記目的が達成される。

1. 非磁性支持体上に、強磁性粉末、バインダー及び研磨剤を含有する磁性層を設けた磁気記録媒体において、原子間力顕微鏡を用いて測定された磁性層表面に存在する450μm²当たりの全研磨剤突起数のうち、高さ15nm以上の研磨剤突起数が5%以下であることを特徴とする磁気記録媒体。
2. 磁性層に含まれる研磨剤が、強磁性微粉末100質量部当たり4~20質量部であることを特徴とする上記1記載の磁気記録媒体。
3. 磁性層に含まれる研磨剤がアルミナ、酸化クロムおよびダイヤモンドから選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする上記1または2に記載の磁気記録媒体。
4. 磁性層の表面粗さが0.1~6nmであり、且つ非磁性支持体の磁性層が存在する面の裏面に、表面粗さが2~15nmのバック層を有することを特徴とする上記1~3のいずれかに記載の磁気記録媒体。

【0011】本発明は、上記の通り、原子間力顕微鏡を用いて測定された磁性層表面に存在する450μm²当たりの全研磨剤突起数のうち、高さ15nm以上の研磨剤突起数が5%以下であることを特徴とする。従来技術により作成された磁性層表面には、原子間力顕微鏡を用いて測定された研磨剤突起は、高さ15nm以上の研磨剤突起が多く存在し、VTRヘッド摩耗が多くなり走行耐久性に劣る問題や、ヘッド粗面化による特性の低下が起きる磁気記録媒体しか得られなかった。特開平6-52541号公報には、磁性層表面に存在する研磨剤の平均突起高さを15nm以下にすることによりヘッド摩耗及びヘッド汚れを改善することが記載されている。しかし平均高さを15nm以下に設定によって初期ヘッド摩耗の増加は改善することができるが、研磨剤突起の存在分布が広く15nm以上の突起が多く存在する場合にはヘッド粗面化による特性の低下を改善することができなかった。本発明の場合、上記の如くに研磨剤突起分布を制御することにより、ヘッド摩耗特性およびヘッド汚

等の走行耐久性に極めて優れる結果が得られる。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態につき、詳しく述べる。本発明の磁気記録媒体は、非磁性支持体上に、強磁性粉末、バインダー及び研磨剤を含有する磁性層が形成されてなる。そして原子間力顕微鏡を用いて測定された該磁性層表面に存在する450μm²当たりの全研磨剤突起数のうち、高さ15nm以上の研磨剤突起数が5%以下、好ましくは3%以下、さらに好ましくは0%である。

【0013】本発明において原子間力顕微鏡(AFM)による磁性層表面の研磨剤突起高さおよび突起数の測定方法は以下の通りである。米国のデジタルインスツルメンツ社製、ナノスコープ3を用いて、稜角70度・SiN製の四角錐探針を使用し、表面粗さを測定する。測定サンプル表面の15μm×15μmの範囲を、512×512個の測定点に分割し、各測定点で高さを測定する。平均面とは、各測定点の高さを平均した高さの面である。突起の高さとは、平均面からの突起の頂点までの高さを表す。磁性層表面の突起には「研磨剤突起」と「非研磨剤突起」がある。「研磨剤突起」とは、突起を構成する成分内の固体成分が主として研磨剤であるものであり、「非研磨剤突起」とは、主に固体潤滑剤や磁性体や結合剤成分からなる突起である。上記「研磨剤突起」と「非研磨剤突起」の判別は、突起部に照射した電子線の二次電子線の照射スペクトル(EDAX)解析により行う。突起部以外の磁性層表面に照射したスペクトルと突起部のスペクトルを比較して、研磨剤を構成する無機元素の検出量の型や、形状観察から判断する。研磨剤突起高さ分布は、平均面から高さ方向に5mm間隔の領域に分割し、各領域に存在する研磨剤突起の数を測定する。1測定サンプルにつき2視野(面積:450μm²)の測定を行う

【0014】磁性層が多層構成の場合、最上層の磁性層中に存在する研磨剤の平均粒子サイズは0.1~1μmが適当で、この時の最上層の厚みは研磨剤の平均粒子サイズ以下であっても構わない。磁性層が単層構成の場合は、磁性層中に存在する研磨剤の平均粒子サイズは多層構成の場合と同じく0.1~1μmが適当で、この時の単層の厚みは研磨剤の平均粒子サイズ以上であることが好ましい。また、研磨剤の形状は、球形状、球形に近似した形状、角を有する形状など、従来用いられている研磨剤の形状のものをを用いることができる。

【0015】磁性層に含まれる研磨剤の添加量は、強磁性微粉末100質量部に対して、4~20質量部が好ましい。磁性層中に添加する研磨剤量が強磁性微粉末100質量部あたり4質量部未満では、添加量が少ないためVTRヘッドに対する十分なクリーニング効果が得にくくなる。また、テープ製造の搬送工程にて貼りつきやすくなる問題が発生してしまう。磁性層中に添加する研

剤量が強磁性微粉末100質量部あたり20質量部を超える場合は、研磨剤の凝集部が増え、高さが15nm以上の突起の存在比率が5%以上になること、および、全体の研磨剤突起数が増加しVTRヘッドへの研磨剤突起の接触頻度が上がることによりヘッド摩耗が増加し、磁気記録媒体として適当でない。

【0016】磁性層表面の研磨剤突起高さ分布を前述したようにするには、例えば磁性層を形成するための塗布液を塗布後、乾燥工程での熱量の与え方を設定し、それに引き続くカレンダー処理前の磁性層内に残留する溶剤量を減らすことによって、カレンダー工程での研磨剤の押しつぶれ具合を制御することにより達成できる。即ち、非磁性層支持体上に強磁性微粉末とバインダーおよび研磨剤を含む磁性層形成用塗布液を塗布した後、搬送速度10m/分〜900m/分、温度50℃〜130℃で2回以上、多段の対向金属ロールによりカレンダー処理を行うことによって、磁性層表面に存在する研磨剤突起高さ分布を制御することができ、そしてカレンダー処理前の磁性層内に残留している溶剤量を0.6〜14.0(10⁻⁶mg/m²)の範囲にすることで、高さ15nm以上の研磨剤突起の存在比率を5%以下にすることができる。

【0017】磁性層に含まれる研磨剤として、アルミナ(モース硬度:9)、酸化クロム(モース硬度:9)およびダイヤモンド(モース硬度:10)から選択される少なくとも1種を用いることが好ましい。このようにモース硬度8以上の研磨剤を使用することによって、磁性層表面に存在する研磨剤突起のうち、突起高さが15nm以上である突起の存在比率が5%以下の場合であっても十分な研磨特性を得ることができる。

【0018】また、磁性層の表面粗さは、カレンダー処理を行い、好ましくは0.1〜6.0nm、より好ましくは1.0〜4.0nmとすることにより、電磁変換特性の優れた磁気記録媒体を得ることができる。また、磁性層が存在する非磁性支持体の裏面のバック層の表面粗さを好ましくは2.0〜15.0nm、より好ましくは5.0〜12.0nmとすることにより、走行耐久性に極めて優れた磁気記録媒体を得ることができる。

【0019】本発明の磁気記録媒体は、既に述べたように、少なくとも強磁性微粉末、バインダー、研磨剤を含む磁性層が非磁性支持体上に設けられている基本構造を有するものである。本発明の磁気記録媒体においては、磁性層中に固体、液体の各種潤滑剤を含んでもよく、また磁性層を設けた非磁性支持体上の反対側の面(裏面)には非磁性粉体(カーボンブラック、無機粉体、研磨剤、固体潤滑剤等)とバインダーを含むバック層を設けることができる。さらに本発明の磁気記録媒体においては、磁性層中には、潤滑剤、防錆剤、防霉剤、帯電防止剤、非磁性粉体、色素、有機磁性化合物、分散剤等を含んでもよい。また、磁性層は、強磁性微粉末の異なるも

しくは同一の磁性層からなる多層構成としてもよい。

【0020】本発明の強磁性微粉末としては、 γ -Fe₂O₃、Co含有(被着、変成、ドーブ)の γ -Fe₂O₃、Fe₃O₄、Co含有(被着、変成、ドーブ)のFe₃O₄、 γ -FeOX、Co含有(被着、変成、ドーブ)の γ -FeOX(X=1.33〜1.50)、CrO₂等も使用できるが、特に α -Fe、Co、Ni、Fe-Co合金、Fe-Co-Ni合金、Fe-Co-Ni-P合金、Fe-Co-Ni-B合金、Fe-Ni-Zn合金、Ni-Co合金、Co-Ni-Fe合金などの強磁性金属微粉末が好ましい。これら強磁性金属微粉末の粒子サイズは約0.005〜1 μ mの長さで、軸長/軸幅の比は、1/2〜15/1程度である。又、これらの強磁性金属微粉末の比表面積は、25〜80m²/g、より好ましくは40〜70m²/g、抗磁力(H_c)は1250〜2800Oe(98.75〜221.2kA/m)、含水率は0.1〜2.0質量%、pHは3〜11(5g磁性体/100g水)が好ましい。これらの強磁性微粉末の表面に、防錆剤、表面処理剤、分散剤、潤滑剤、帯電防止剤等をそれぞれの目的のために、磁性層用塗布液中に分散させる前に先立って溶剤中で浸透させて、吸着させてもよい。

【0021】本発明の磁気記録媒体は、これら強磁性微粉末が結合剤(バインダー)中に分散された磁性層を非磁性支持体上に設けたものである。また、強磁性合金粉末中の金属分は60質量%以上であり、そして金属分の70質量%以上が少なくとも1種類の強磁性金属あるいは合金(例、Fe、Fe-Co、Fe-Co-Ni、Co、Ni、Fe-Ni、Co-Ni、Co-Ni-Fe)であり、該金属分の40質量%以下、より好ましくは20質量%以下の範囲内で他の成分(例、Al、Si、S、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Y、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、Ta、W、Re、Au、Hg、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、B、P)を含むことのある合金や、窒化鉄や炭化鉄等を挙げることができる。特にこの中で金属鉄の強度を補う為に、Al、Si、Crを単独ないしは混合して磁性層の表層に設けることが好ましい。また、上記強磁性金属が少量の水酸化物または酸化物、アルカリ金属元素(Na、K、等)、アルカリ土類金属元素(Mg、Ca、Sr)を含むものなどであってもよい。これらの強磁性金属粉末の製造方法は既に公知であり、本発明で用いる強磁性粉末の代表例である強磁性合金粉末についてもこれら公知の方法に従って製造することができる。

【0022】すなわち、強磁性合金微粉末の製造方法の例としては、下記の方法を挙げることができる。

(a) 複合有機酸塩(主としてシュウ酸塩)を水素などの還元性気体で還元する方法

(b) 酸化鉄を水素などの還元性気体で還元してFeあ

るいはFe-C_o粒子などを得る方法

(c) 金属カルボニル化合物を熱分解する方法

(d) 強磁性金属の水溶液に水素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸塩あるいはヒドラジンなどの還元剤を添加して還元する方法

(e) 水銀陰極を用い強磁性金属粉末を電解析出させたのち水銀と分離する方法

(f) 金属を低圧の不活性気体中で蒸発させて微粉末を得る方法

強磁性金属微粉末を使用する場合に、その形状に特に制限はないが通常は針状、粒状、サイコロ状、米粒状および板状のものなどが使用され特にさきに述べた針状比のものが好ましい。また、これら強磁性体の σ_s は、100~210emu/g (A \cdot m²/kg) が好ましい。結晶サイズは100~450Åが好ましい。さいころ状のものとしては立方体もしくは6面体、8面体の形状のものが好ましい。板状のものとしては板状/厚みの比が、3/1~30/1であるものが好ましい。これらの強磁性合金微粉末の例示は、特開昭53-70397号、特開昭58-119609号、特開昭58-130435号、特開昭59-80901号、特開昭59-16903号、特開昭59-41453号、特公昭61-37761号、米国特許4447264号、米国特許4791021号、米国特許4931198号の公報等に記載されている。

【0023】本発明の磁性層やバック層に使用されるバインダーとしては従来公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、反応型樹脂、電子線硬化型樹脂、紫外線硬化型樹脂、可視光線硬化型樹脂やこれらの混合物が使用される。熱可塑性樹脂としては軟化温度が150℃以下、平均分子量が10000~300000、重合度が約50~2000程度のものでより好ましくは200~600程度であり、例えば塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル共重合体、塩化ビニル・酢酸ビニル・ビニルアルコール共重合体、塩化ビニル・ビニルアルコール共重合体、塩化ビニル・塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル・アクリロニトリル共重合体、アクリル酸エステル・アクリロニトリル共重合体、アクリル酸エステル・塩化ビニリデン共重合体、アクリル酸エステル・スチレン共重合体、メタクリル酸エステル・アクリロニトリル共重合体、メタクリル酸エステル・塩化ビニリデン共重合体、メタクリル酸エステル・スチレン共重合体、ウレタンエラストマー、ナイロン-シリコン系樹脂、ニトロセルロース-ポリアミド樹脂、ポリフッカビニル、塩化ビニリデン・アクリロニトリル共重合体、ブタジエン・アクリロニトリル共重合体、ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラール、セルロース誘導体(セルロースアセテートブチレート、セルロースダイアセテート、セルローストリアセテート、セルロースプロピオネート、ニトロセルロース、エチルセルロース、メチルセルロース、プロピ

ルセルロース、メチルエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、アセチルセルロース等)、スチレンブタジエン共重合体、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、クロロビニルエーテル・アクリル酸エステル共重合体、アミノ樹脂、各種の合成ゴム系の熱可塑性樹脂及びこれらの混合物等が使用される。これらの樹脂の例示は、特公昭37-6877号、特公昭39-12528号、特公昭39-19282号、特公昭40-5349号、特公昭40-20907号、特公昭41-9463号、特公昭41-14059号、特公昭41-16985号、特公昭42-6428号、特公昭42-11621号、特公昭43-4623号、特公昭43-15206号、特公昭44-2889号、特公昭44-17947号、特公昭44-18232号、特公昭45-14020号、特公昭45-14500号、特公昭47-18573号、特公昭47-22063号、特公昭47-22064号、特公昭47-22068号、特公昭47-22069号、特公昭47-22070号、特公昭47-27886号、特開昭57-133521号、特開昭58-137133号、特開昭58-166533号、特開昭58-222433号、特開昭59-58642号、米国特許4571364号、米国特許4752530号の公報等に記載されている。

【0024】熱硬化性樹脂または反応型樹脂は、塗布液の状態では、200,000以下の分子量であり、塗布、乾燥後に加熱加湿することにより、縮合、付加等の反応により分子量はほぼ無限大となる。また、これらの樹脂のなかで、樹脂が熱分解するまでの間に軟化または溶融しないものが好ましい。具体的には例えばフェノール樹脂、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタンポリカーボネート樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、シリコン樹脂、アクリル系反応樹脂(電子線硬化樹脂)、エポキシ-ポリアミド樹脂、ニトロセルロースメラミン樹脂、高分子量ポリエステル樹脂とイソシアネートブレポリマーの混合物、メタクリル酸塩共重合体とジイソシアネートブレポリマーの混合物、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートとの混合物、尿素ホルムアルデヒド樹脂、低分子量グリコール/高分子量ジオール/トリフェニルメタントリイソシアネートの混合物、ポリアミン樹脂、ポリイミン樹脂及びこれらの混合物等である。これらの樹脂の例示は特公昭39-8103号、特公昭40-9779号、特公昭41-7192号、特公昭41-8016号、特公昭41-14275号、特公昭42-18179号、特公昭43-12081号、特公昭44-28023号、特公昭45-14501号、特公昭45-24902号、特公昭46-13103号、特公昭47-22065号、特公昭47-22066号、特公昭47-22067号、特公昭47-22072号、特公昭47-22073号、特公昭47-28

045号、特公昭47-28048号、特公昭47-28922号等に記載されている。これらの熱可塑、熱硬化性樹脂、反応型樹脂は、樹脂が持つ主たる官能基以外の官能基としてカルボン酸(COOM)、スルフィン酸、スルフェン酸、スルホン酸(SO₃M)、磷酸(PO(OM)(OM))、ホスホン酸、硫酸(OSO₃M)、及びこれらのエステル基等の酸性基(Mは、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属または炭化水素基を表す)、アミノ酸類；アミノスルホン酸、アミノアルコールの硫酸または磷酸エステル類、アルキルベタイン型等の両性類基、アミノ基、イミノ基、イミド基、アミド基また、水酸基、アルコキシ基、チオール基、アルキルチオ基、ハロゲン基(F、Cl、Br、I)、シリル基、シロキサン基、エポキシ基、イソシアナト基、シアノ基、ニトリル基、オキシ基、アクリル基、フォスフィン基を通常1~6種含み、各々の官能基は樹脂1gあたり $1 \times 10^{-6} \text{eq} \sim 1 \times 10^{-2} \text{eq}$ を含むことが好ましい。なかでも、スルホン酸、磷酸、ホスホン酸、エポキシ基および水酸基のうち少なくとも1つ以上の官能基を有する樹脂が特に好ましい。

【0025】磁性層やバック層に用いるポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、o-トルイジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、インホロンジイソシアネート等のイソシアネート類、また当該イソシアネート類とポリアルコールとの生成物、またイソシアネート類の縮合に依って生成した2~10量体のポリイソシアネート、またポリイソシアネートとポリウレタンとの生成物で末端官能基がイソシアネートであるもの等を使用することができる。これらポリイソシアネート類の平均分子量は100~20000のものが好適である。これらポリイソシアネートの市販されている商品名としては、コロネートL、コロネートHL、コロネート2030、コロネート2031、ミリオネートMR、ミリオネートMTL(日本ポリウレタン株製)、タケネートD-102、タケネートD-110N、タケネートD-200、タケネートD-202、タケネート300S、タケネート500(武田薬品株製)、スミジュールT-80、スミジュール44S、スミジュールPF、スミジュールL、スミジュールNデスモジュールL、デスモジュールIL、デスモジュールN、デスモジュールHL、デスモジュールT65、デスモジュール15、デスモジュールR、デスモジュールRF、デスモジュールSL、デスモジュールZ4273(住友バイエル社製)等があり、これらを単独若しくは硬化反応性の差を利用して二つ若しくはそれ以上の組み合わせによって使用することができる。また、硬化反応を促進する目的で、水酸基を有する

化合物(ブタンジオール、ヘキサジオール、分子量が1000~10000のポリウレタン、水等)、アミノ基を有する化合物(モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン等)や金属酸化物の触媒や鉄アセチルアセトネート等の触媒を併用することも出来る。これらの水酸基やアミノ基を有する化合物は多官能であることが望ましい。

【0026】これらポリイソシアネートは、磁性層、バック層とも、結合剤樹脂とポリイソシアネートの総量100質量部あたり2~70質量部で使用することが好ましく、より好ましくは5~50質量部である。これらの例示は特開昭60-131622号、特開昭61-74138号等の公報において示されている。これらの結合剤の単独または組合わされたものが使われ、ほかに添加剤が加えられる。磁性層の強磁性微粉末と結合剤との混合割合は、質量比で強磁性微粉末100質量部に対して結合剤3~100質量部の範囲で使用される。バック層の微粉末と結合剤の混合割合は質量比で微粉末100質量部に対して結合剤8~150質量部の範囲で使用される。添加剤としては分散剤、潤滑剤、帯電防止剤、酸化防止剤、溶剤等が加えられる。

【0027】磁性層やバック層に使用されるカーボンブラックとしては、ゴム用ファーネス、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック等を用いる事ができる。これらカーボンブラックはテープの帯電防止剤、遮光剤、摩擦係数調節剤、耐久性向上を目的として使用される。これらカーボンブラックの米国における略称の具体例を示すとSAF、ISAF、IISAF、T、HAF、SPF、FF、FEF、HMF、GPF、APF、SRF、MPF、ECF、SCF、CF、FT、MT、HCC、HCF、MCF、LFF、RCF等があり、米国のASTM規格のD-1765-82aに分類されているものを使用することができる。

【0028】磁性層やバック層に使用されるこれらカーボンブラックの平均粒子サイズは、5~1000ミリμm(電子顕微鏡)、窒素吸着法比表面積は1~800m²/g、pHは4~11(JIS規格K-6221-1982法)、ジブチルフタレート(DBP)吸油量は10~800ml/100g(JIS規格K-6221-1982法)である。本発明に使用されるカーボンブラックのサイズは、塗布膜の表面電気抵抗を下げる目的で5~100nmのカーボンブラックを、また塗布膜の強度を制御するときに50~1000nmのカーボンブラックを用いる。また塗布膜の表面粗さを制御する目的で、表面の平滑化のために、より微粒子のカーボンブラック(100nm未満)を、粗面化して摩擦係数を下げる目的で粗粒子のカーボンブラック(100nm以上)を用いる。

【0029】このようにカーボンブラックの種類と添加量は磁気記録媒体に要求される目的に応じて使い分けら

れる。また、これらのカーボンブラックを、後述の分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用してもよい。また、カーボンブラックを製造するときの炉の温度を2000℃以上で処理して表面の一部をグラファイト化したものも使用できる。また、特殊なカーボンブラックとして中空カーボンブラックを使用することもできる。磁性層の場合、強磁性微粉末100質量部に対して0.1～20質量部で用いることが望ましい。バック層の場合結合剤100質量部に対して20～400質量部で用いることが望ましい。バック層に使用出来るカーボンブラックは、例えば「カーボンブラック便覧」、カーボンブラック協会編、(昭和46年発行)を参考にすることが出来る。これらカーボンブラックの例示は米国特許4539257号、米国特許4614685号、特開昭61-92424号、特開昭61-999227号の公報等に記載されている。

【0030】バック層で用いられる研磨剤は、磁気テープの耐久性を向上させるために用いられ、一般的に研磨作用若しくは研磨作用をもつ材料でα-アルミナ、γ-アルミナ、α、γ-アルミナ、溶融アルミナ、酸化クロム、ダイヤモンドのうち少なくとも一種以上を用いることが好ましい。これ以外の研磨剤として炭化珪素、酸化セリウム、コランダム、α-酸化鉄、ザクロ石、エメリー(主成分:コランダムと磁鉄鉱)、ガーネット、珪素、窒化珪素、窒化硼素、炭化モリブデン、炭化硼素、炭化タングステン、チタンカーバイド、トリポリ、ケイソウ土、フロマイド等で、主としてモース硬度6以上の材料を1乃至4種迄の組合わせで使用することが好ましい。これらの研磨剤は平均粒子サイズが0.005～5μmの大きさのものが使用され、特に好ましくは0.01～2μmである。これらの具体例としては住友化学(株)製のAKP1、AKP15、AKP20、AKP30、AKP50、AKP80、Hit50、Hit60、Hit100等が挙げられる。これらについては特公昭52-28642号、特公昭49-39402号、特開昭63-98828号、米国特許3687725号、米国特許3007807号、米国特許3041196号、米国特許3293066号、米国特許3630910号、米国特許3833412号、米国特許4117190号、英国特許1145349号、西独特許853211号等に記載されている。

【0031】本発明に使用される、添加剤としては潤滑効果、帯電防止効果、分散効果、可塑効果などをもつものが使用される。具体的には、例えば、二硫化モリブデン、二硫化タングステングラファイト、窒化ホウ素、フッ化黒鉛、シリコーンオイル、極性基をもつシリコーン、脂肪酸変性シリコーン、フッ素含有シリコーン、フッ素含有アルコール、フッ素含有エステル、ポリオレフィン、ポリグリコール、アルキル磷酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、アルキル硫酸エステルおよびそのア

ルカリ金属塩、ポリフェニルエーテル、フッ素含有アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、炭素数10～24の一塩基性脂肪酸(不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない)の金属塩(Li、Na、K、Cu、など)または、炭素数12～22の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコール(不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない)、炭素数12～22のアルコキシアルコール、炭素数10～24の一塩基性脂肪酸(不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない)と炭素数2～12の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコールのいずれか一つ(不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない)とからなるモノ脂肪酸エステルまたはジ脂肪酸エステルまたはトリ脂肪酸エステル、アルキレンオキシド重合物のモノアルキルエーテルの脂肪酸エステル、炭素数8～22の脂肪酸アミド、炭素数8～22の脂肪族アミンなどを使用できる。

【0032】これらの具体例としてはステアリン酸ブチル、ステアリン酸オクチル、ステアリン酸アミル、ステアリン酸イソオクチル、ミリスチン酸オクチル、ステアリン酸ブトキシエチル、アンヒドロソルビタンモノステアレート、アンヒドロソルビタンジステアレート、アンヒドロソルビタントリスステアレート、オレイルアルコール、ラウリルアルコール等が挙げられる。また、アルキレンオキサイド系、グリセリン系、グリシドール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加体等のノニオン界面活性剤、環状アミン、エステルアミド、第四級アンモニウム塩類、ヒダントイン誘導体、複素環類、ホスホニウムまたはスルホニウム類等のカチオン系界面活性剤、カルボン酸、スルホン酸、磷酸、硫酸エステル基、磷酸エステル基等の酸性基を含むアニオン界面活性剤、アミノ酸類、アミノスルホン酸類、アミノアルコールの硫酸または磷酸エステル類、アルキルペグダイン型等の両性界面活性剤等も使用できる。これらの界面活性剤については、「界面活性剤便覧」(産業図書株式会社発行)に詳細に記載されている。これらの潤滑剤、帯電防止剤等は必ずしも100%純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物等の不純物が含まれてもかまわない。これらの不純分は0～30%が好ましく、さらに好ましくは0～10%である。

【0033】本発明で使用されるこれらの潤滑剤、界面活性剤は非磁性層、磁性層でその種類、量を必要に応じ使い分けることができる。例えば、非磁性層、磁性層で融点の異なる脂肪酸を用い表面へのにじみ出しを制御すること、沸点や極性の異なるエステル類を用い表面へのにじみ出しを制御すること、界面活性剤量を調節することで塗布の安定性を向上させること、潤滑剤の添加量を非磁性層で多くして潤滑効果を向上させることなど考えられ、無論ここに示した例のみに限られるものではない。

【0034】本発明に使用する分散剤、分散助剤としては、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノレン酸、ステアロール酸、ベヘン酸、マレイン酸、フタル酸等の炭素数2～40個の脂肪酸(R^1COOH 、 R^1 は炭素数1～39個のアルキル基、フェニル基またはアラルキル基を示す)、この脂肪酸のアルカリ金属(Li、Na、K等)またはアルカリ土類金属(Mg、Ca、Ba等)、Cu、Pb、NH₄等から成る金属石鹸(オレイン酸銅)、脂肪酸アミド；レシチン(大豆油レシチン)等が使用される。この他に炭素数4～40の高級アルコール、(ブタノール、オクチルアルコール、ミリスチルアルコール、ステアシルアルコール、セチルアルコール、イソセチルアルコール)及びこれらの硫酸エステル、スルホン酸、フェニルスルホン酸、アルキルスルホン酸、スルホン酸エステル、燐酸モノエステル、燐酸ジエステル、燐酸トリエステル、アルキルホスホン酸、フェニルホスホン酸、アミン化合物等も使用可能である。また、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキサイド、スルホ琥珀酸、スルホ琥珀酸金属塩、スルホ琥珀酸エステル等も使用可能である。これらの分散剤は通常一種類以上で用いられ、一種類の分散剤は結合剤100質量部に対して0.005～20質量部の範囲で添加される。これらの分散剤の使用方法は、強磁性微粉末や非磁性微粉末の表面に予め被着させても良く、また分散途中で添加してもよい。このようなものは、例えば特公昭39-28369号、特公昭44-17945号、特公昭44-18221号、特公昭48-7441号、特公昭48-15001号、特公昭48-15002号、特公昭48-16363号、特公昭49-39402号、米国特許3387993号、同3470021号等に於いて示される。

【0035】本発明の磁気記録媒体に用いる防微剤としては、2-(4-チアゾリル)-ベンズイミダゾール、N-(フルオロジクロロメチルチオ)-フタルイミド、10,10'-オキシビスフェノキシサルシン、2,4,5,6-テトラクロロイソフタロニトリル、P-トリルジヨードメチルスルホン、トリヨードアシルアルコール、ジヒドロアセト酸、フェニルオレイン酸水酸、酸化ビス(トリブチル金属)、サルチルアニライド等が挙げられる。このようなものは、例えば「微生物災害と防止技術」1972年工学図書、「化学と工業」32、904(1979)等に於いて示されている。これらの防微剤は結合剤100質量部に対して、0.005～20質量部の範囲で使用される。

【0036】本発明の磁気記録媒体に用いるカーボンブラック以外の帯電防止剤としては、グラファイト、変性グラファイト、カーボンブラックグラフトポリマー、酸化錫-酸化アンチモン、酸化錫、酸化チタン-酸化錫-酸化アンチモン、等の導電性粉末；サポニン等の天然界

面活性剤；アルキレンオキサイド系、グリセリン系、グリシドール系、多価アルコール、多価アルコールエステル、アルキルフェノールEO付加体等のノニオン界面活性剤；高級アルキルアミン類、環状アミン、ヒダントイン誘導体、アミドアミン、エステルアミド、第四級アンモニウム塩類、ビリジンそのほかの複素環類、ホスホニウムまたはスルホニウム類等のカチオン界面活性剤；カルボン酸、スルホン酸、ホスホン酸、燐酸、硫酸エステル、ホスホン酸エステル、燐酸エステル基などの酸性基を含むアニオン界面活性剤；アミノ酸類；アミノスルホン酸類、アミノアルコールの硫酸または燐酸エステル類、アルキルベタイン型の両性界面活性剤等が使用される。これら帯電防止剤として使用し得る界面活性剤化合物例の一部は特開昭60-28025号、米国特許2271623号、同2240472号、同2288226号、同2676122号、同2676924号、同2676975号、同2691566号、同2727860号、同2730498号、同2742379号、同2739891号、同3068101号、同3158484号、同3201253号、同3210191号、同3294540号、同3415649号、同3441413号、同3442654号、同3475174号、同3545974号、西独特許公開(OLS)1942665号、英国特許1077317号、同1198450号等をはじめ、小田良平他著「界面活性剤の合成とその応用」(槇書店1972年版)；A. W. ベイリ著「サーフェス アクティブ エージェント」(インターサイエンス パブリケーション コーポレイテッド1985年版)；T. P. シスリー著「エンサイクロペディア オブ サーフェスアクティブ エージェント、第2巻」(ケミカルパブリッシュカンパニー1964年版)；「界面活性剤便覧」第六刷(産業図書株式会社、昭和41年12月20日)；丸茂秀雄著「帯電防止剤」幸書房(1968)等の成書に記載されている。これらの界面活性剤は単独または混合して添加してもよい。磁気記録媒体における、これらの界面活性剤の使用量は、強磁性微粉末100質量部当たり0.01～10質量部である。またバック層での使用量は結合剤100質量部当たり0.01～30質量部である。これらは帯電防止剤として用いられるものであるが、時としてそのほかの目的、例えば分散、磁気特性の改良、潤滑性の改良、塗布助剤、湿潤剤、硬化促進剤、分散促進剤として適用される場合もある。

【0037】本発明の分散、混練、塗布の際に使用する有機溶媒としては、任意の比率でアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、テトラヒドロフラン等のケトン系；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルシクロヘキサノールなどのアルコール系；酢酸メチル、

酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソプロピル、乳酸エチル、酢酸グリコールモノエチルエーテル等のエステル系；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、グリコールジメチルエーテル、グリコールモノエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル系；ベンゼン、トルエン、キシレン、クレゾール、クロロベンゼン、スチレン等のタール系（芳香族炭化水素）；メチレンクロライド、エチレンクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、エチレンクロロヒドリン、ジクロロベンゼン等の塩素化炭化水素、N、N-ジメチルホルムアルデヒド、ヘキサン等のものが使用できる。またこれら溶媒は通常任意の比率で2種以上で用いる。また1質量%以下の量で微量の不純物（その溶媒自身の重合物、水分、原料成分等）を含んでもよい。これらの溶剤は、磁性層形成用塗布液、バック層形成用塗布液、あるいは下塗層形成用塗布液の固形分100質量部に対して100~20000質量部で用いられる。好ましい磁性液の固形分率は5~40質量%である。またバック層形成用塗布液の好ましい固形分率は5~30質量%である。有機溶媒の代わりに水系溶媒（水、アルコール、アセトン等）を使用することもできる。

【0038】磁気記録層やバック層の形状は、上記の組成などを任意に組合せて有機溶媒に単独もしくは複合して含浸、溶解、混合、分散、混練、希釈を任意の順序で組み合わせて塗布溶液を作成して支持体上に塗布・乾燥・配向する。テープもしくはディスクとして使用する場合には、支持体の厚みは2.5~500 μ m程度、好ましくは3~100 μ m程度がよい。

【0039】支持体の素材としては、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、ポリアミド等のプラスチックが好ましい。これら支持体に関しては例えば、西独特許3338854A、特開昭59-116926号、特開昭61-129731号、米国特許4388368号；三石幸夫著、「繊維と工業」31巻 p50~55、1975年などに記載されている。ビデオテープ等の場合これら支持体の中心線平均表面粗さは0.1~30nm（カットオフ値0.25mm）が好ましい。またこれら支持体のヤング率（F5値）は目的に応じて、巾方向、長手方向とも2~100Kg/mm²を選択することが出来る。

【0040】分散、混練の方法には特に制限はなく、また各成分の添加順序（樹脂、粉体、潤滑剤、溶媒等）、分散・混練中の添加位置、同一原料の分割添加、分散温度（0~80℃）、湿度などは適宜設定することができる。磁性塗料（磁性層用塗布液）およびバック層塗料（バック層用塗布液）の調製には、通常の混練機、例えば、二本ロールミル、三本ロールミル、ボールミル、ペブルミル、トロンミル、サンドグライダー、ツェグバリ（Szegevari）アトラクター、高速インペラー、分散機、高速ストーンミル、高速度衝撃ミル、ディスパー、ニーダ

一、高速ミキサー、リボンブレンダー、コニーダー、インテンシブミキサー、タンブラー、ブレンダー、ディスパーザー、ホモジナイザー、単軸スクリュウ押し出し機、二軸スクリュウ押し出し機、及び超音波分散機などを用いることができる。通常分散・混練にはこれらの分散・混練機を複数備え、連続的に処理を行う。混練分散に関する技術の詳細は、T. C. PATTON著（テ-、シー、パットン）“Paint Flow and Pigment Dispersion”（ペイントフロー アンド ピグメントディスパージョン）1964年 John Wiley & Sons社発行（ジョン ウイリー アンド サンズ）や田中信一著「工業材料」25巻37（1977）などと当該書籍の引用文献に記載されている。これら分散、混練の補助材料として分散・混練を効率よく進めるため、球相当径で10cm ϕ ~0.05mm ϕ の径のスチールボール、スチールビーズ、セラミックビーズ、ガラスビーズ、有機ポリマービーズを用いることが出来る。またこれら材料は球形に限らない。また、米国特許第2581414号及び同第2855156号などの明細書にも記載がある。本発明においても上記の書籍や当該書籍の引用文献などに記載された方法に準じて混練分散を行い磁性塗料およびバック層塗料を調製することができる。硬化剤や一部添加剤（磁性体と反応性の高い脂肪酸、燐酸、ホスホン酸、スルホン酸、及びこれらのエステル類）は、塗布直前にミキシングバブル等の添加機を用いて、塗布液に添加してもよい。

【0041】支持体上へ前記の磁性層用塗布液、バック層用塗布液、および下塗用塗布液を塗布する方法としては、塗布液の粘度を1~20000センチストークス（25℃）に調整し、エアードクターコート、ブレードコート、エアナイフコート、スクイズコート、含浸コート、リバースロールコート、トランスファーロールコート、グラビアコート、キスコート、キヤストコート、スプレイコート、ロッドコート、正回転ロールコート、カーテンコート、押出コート、バーコート、エクストルージョンコート等が利用出来、その他の方法も可能であり、これらの具体的説明は朝倉書店発行の「コーティング工学」253頁~277頁（昭和46.3.20.発行）等に詳細に記載されている。これら塗布液の塗布の順番は任意に選択でき、また所望の液の塗布の前に下塗り層塗布を連続して行ってもよい。また、磁性層もしくはバック層を多層で構成するときは、同時多層塗布、逐次多層塗布等を行ってもよい。これらは、例えば、特開昭57-123532号公報、特公昭62-37451号公報、特開昭59-142741号公報、特開昭59-165239号公報の明細書等にしめされている。

【0042】このような方法により、支持体上に約1~100 μ m（固形分で0.1~50g/m²）厚みほどで塗布された磁性液は、必要により層中の磁性粉末を直

ちに20～130℃で多段階で乾燥しながら500～5000G程で所望の方向（垂直、長手、幅、ランダム、斜め等）へ配向させる処理を施したのち、形成した磁性層を0.1～10μm厚みに乾燥する。このときの支持体の搬送速度は、通常10m/分～900m/分で行なわれ、複数の乾燥ゾーンで乾燥温度を20℃～130℃で制御し塗布膜の残留溶剤量を0.01～40mg/m²とする。本発明ではこのあとスーパーカレンダー処理を磁気記録媒体に施し表面平滑化加工を施し、磁性層とバック層の中心線平均表面粗さを所望の値に調整し、さらに所望も形状に裁断して、本発明の磁気記録媒体を製造する。このときスーパーカレンダー処理は、対向の金属ロールを用いることが好ましい。このとき磁気記録媒体の処理する搬送速度は通常10m/分～900m/分で行なわれ、通常2回以上の多段の金属ロールで処理し、その成形温度は50℃～130℃で行なうことが好ましい。その余の処理は金属ロールと超硬度プラスチック、超硬度プラスチック同志の組合せを用いてもよい。

【0043】これらの製造方法は、粉体の予備処理、表面処理、混練・分散、塗布・配向・乾燥、平滑処理、熱処理、EB処理、表面研磨処理、裁断、巻き取りの工程を連続して行うことが望ましい。これらは、例えば、特公昭40-23625号公報、特公昭39-28368号公報、特公昭47-38802号公報、英国特許1191424号、特公昭48-11336号公報、特開昭49-53631号、特開昭50-112005号、特開昭51-77303号、特公昭52-17404号、特開昭60-70532号公報、特開平2-265672号、米国特許第3473960号、米国特許第4728569号、米国特許第4746542号明細書等に表示されている。また、特公昭41-13181号公報に示される方法はこの分野における基本的、且つ重要な技術と考えられている。

【0044】このように作成した磁気記録媒体を裁断したあとと所望のプラスチックや金属のリールに巻き取る。巻き取る直前ないしはそれ以前の工程において磁気記録媒体（磁性層、バック層、エッジ端面、ベース面）をバーニッシュおよびまたはクリーニングを行うことが望ましい。バーニッシュは磁気記録媒体を具体的にサファイア刃、剃刀刃、超硬材料刃、ダイヤモンド刃、セラミック*40

実施例1

（上層磁性層）

強磁性金属微粉末	組成	Fe/Co=100/30	100部
Hc: 2350 Oe (185.6 kA/m)			
BET法による比表面積: 49 m ² /g			
結晶子サイズ: 160 Å			
表面被膜化合物: Al ₂ O ₃ 、SiO ₂ 、Y ₂ O ₃			
粒子サイズ（長軸径）: 0.09 μm			
針状比: 7			
σs: 145 emu/g (A·m ² /kg)			

* ス刃のような硬い材料により磁気記録媒体表面の突起部分をそぎおとし平滑にする。これらの材料のモース硬度は8以上が好ましいが特に制限はなく突起を除去できるものであればよい。これら材料の形状は特に刃である必要はなく、角型、丸型、ホイール（回転する円筒形状の周囲にこれらの材質を付与してもよい）のような形状でも使用できる。また磁気記録媒体のクリーニングは、磁気記録媒体表面の汚れや余分な潤滑剤を除去する目的で磁気記録媒体表面を不織布などで磁性層面、バック層面、エッジ端面、バック側のベース面をワイピングすることにより行う。このようなワイピングの材料としては例えば日本バイリーン製の各種バイリーンや東レ製のトレシー、エクセース、商品名キムワイブ、富士写真フイルム製各種研磨テープ、または不織布はナイロン製不織布、ポリエステル製不織布、レーヨン製不織布、アクリロニトリル製不織布、混紡不織布など、ティッシュペーパー等が使用できる。これらは例えば特公昭46-39309号、特公昭58-46768号、特開昭56-9049号、特公昭58-46767号、特開昭63-259830号、特開平1-201824号等にも記載されている。

【0045】特に本発明においては、モース硬度9以上の材質からなる回転刃もしくは研磨テープで処理することが必要で、回転刃の場合は、巻き付け角度180度以上、回転刃900回転以上で処理する事が好ましい。研磨テープで処理する場合は接触面が0.1mm以上あることが必要である。このときの磁気記録媒体にかかるテンションは1/2吋幅あたり200g以上であることが必要で、この処理装置の前後でのテンション変化が200g以上であることが必要である。

【0046】

【実施例】以下に、本発明を実施例により更に具体的に説明する。以下に示す成分、割合、操作順序等は本発明の精神から逸脱しない範囲において変更しうるものであることは本業界に携わるものにとつては容易に理解されることである。従って、本発明は下記の実施例に制限にされるべきではない。なお、実施例中の部は質量部を示す。

【0047】

19	20
塩化ビニル系共重合体	10部
日本ゼオン製MR-110	
ポリウレタン樹脂 東洋紡製 UR8200	6部
α - Al_2O_3 (平均粒径0.15 μm)	5部
カーボンブラック (平均粒径0.08 μm)	0.5部
ブチルステアレート	1部
ステアリン酸	5部
メチルエチルケトン	90部
シクロヘキサノン	30部
トルエン	60部

【0048】

下層塗布層 (非磁性)

非磁性粉体 α - Fe_2O_3 ヘマタイト	80部
長軸長: 0.15 μm	
BET法による比表面積: 52 m^2/g	
pH: 8	
タップ密度: 0.8	
DBP吸油量: 27~38 $\text{g}/100\text{g}$	
表面被膜化合物: Al_2O_3 、 SiO_2	
カーボンブラック	20部
平均一次粒子径: 16 nm	
DBP吸油量: 80 $\text{ml}/100\text{g}$	
pH: 8.0	
BET法による比表面積: 250 m^2/g	
揮発分: 1.5%	
塩化ビニル系共重合体	12部
日本ゼオン製MR-110	
ポリエステルポリウレタン樹脂	5部
東洋紡製 UR5500 A	
α - Al_2O_3 (平均粒径0.3 μm)	1部
ブチルステアレート	1部
ステアリン酸	1部
メチルエチルケトン	100部
シクロヘキサノン	50部
トルエン	50部

【0049】

バック塗料組成

(1) カーボンブラック (キャボットBP800)	90部
カーボンブラック (カンカルブMTCI)	10部
α -アルミナ (住友化学HIT100)	0.2部
ウレタン樹脂	30部
(東洋紡: UR8300)	
シクロヘキサノン	200部
メチルエチルケトン	300部
(2) ポリイソシアネート (日本ポリウレタン株製: コロネート3040)	20部
メチルエチルケトン	3500部
硫酸バリウム (堺化学BF1)	0.2部
ステアリン酸2エチルヘキシル	0.5部
オレイン酸銅	0.1部

21

塩化ビニル共重合体樹脂

(日本ゼオン株製:MR-110)

トルエン

シリコーン(信越化学KF69)

【0050】上記の塗料について、各成分をオープンニ
ダーで混練したのち、サンドミルを用いて分散させた。
得られた上層磁性液に研磨剤スラリーを混合した。得ら
れた分散液にポリイソシアネート(日本ポリウレタン
(株)製コロネートL)を、下層塗布層の塗布液には5
部加え、磁性上層は1部加え、さらにそれぞれにメチル
エチルケトン、シクロヘキサノン混合溶媒40部を加
え、1 μ mの平均孔径を有するフィルターを用いて濾過
し、下層塗布層、磁性層形成用の塗布液をそれぞれ調整
した。

【0051】得られた下層塗布層塗布液を、乾燥後の厚
さが1.3 μ mになるように、さらにその直後にその上
に磁性層の厚さが0.25 μ mになるように、厚さ6.
0 μ mで磁性層塗布面の中心線表面粗さが0.001 μ
mのポリエチレンテレフタレート支持体上に同時重層塗
布をおこない、両層がまだ湿润状態にあるうちに500*20

22

40部

200部

0.1部

*0G(500mT)の磁力を持つコバルト磁石と400
0G(400mT)の磁力をもつソレノイドにより配向
させ乾燥後、金属ロールとエポキシ樹脂ロールから構成
される7段のカレンダーで温度100℃にて分速200
m/minで処理を行い、その後、厚み0.5 μ mのパ
ック層を塗布した。6.35mmの幅にスリットして、
DVC PRO用テープ123分物を作成した。

【0052】カレンダー処理前のテープ残留溶剤量を変
更し、研磨剤の突起高さ分布を調整し、本発明品および
比較例サンプルを作成し、VTR走行でのヘッド摩耗、
ヘッド汚れ測定を行った結果の一覧を表1に示した。ま
た、研磨剤の添加量を変更して本発明品および比較例サ
ンプルを作成し、VTR走行での摩耗、ヘッド汚れ測定
を行った結果の一覧を表2に示した。

【0053】

【表1】

	カレンダー 処理前 残留溶剤量 ($\times 10^6$ mg/m ²)	突起高さ 15nm以上の 存在比率 (%)	研磨剤 添加量 (質量部)	初期ヘッド 摩耗 (μ m/30H)	傷による ヘッド 粗面化 (\times が発生)	全長走行後 ヘッド汚れ 100パス後 (点)
実施例1	14.0	0	5	0.23	○	3.0
実施例2	10.0	1	5	0.25	○	3.7
実施例3	0.7	2	5	0.25	○	3.5
実施例4	0.6	5	5	0.27	○	4.5
実施例5	0.6	5	5	0.36	○	4.5
比較例1	0.5	10	5	0.32	\times	$\times 2.3$
比較例2	0.4	30	5	$\times 0.54$	\times	$\times 2.0$
比較例3	0.2	60	5	$\times 0.92$	\times	$\times 1.8$

【0054】

※ ※【表2】

	カレンダー 処理前 残留溶剤量 ($\times 10^6$ mg/m ²)	突起高さ 15nm以上の 存在比率 (%)	研磨剤 添加 (質量部)	初期ヘッド 摩耗 (μ m/30H)	傷による ヘッド 粗面化 (\times が発生)	全長走行後 ヘッド汚れ 100パス後 (点)
実施例6	0.7	2	4	0.25	○	3.0
実施例7	0.7	2	15	0.27	○	3.2
実施例8	0.7	5	20	0.3	○	4.2
比較例4	0.7	6	30	$\times 0.45$	○	4.0
比較例5	0.7	8	50	$\times 0.58$	\times	$\times 2.9$

【0055】評価方法を下記する。

(1) 全長走行ヘッド汚れ、100パス後
業務用デジタルVTR(DVC PRO)のAJ-D75 50

0(松下電器産業製)を用いて、23℃50%RH環境
で再生/巻き戻しを100回繰り返し、全長走行後ヘッ
ドの汚れを評価した。各ヘッドショルダー部分についた

汚れを5点法で判定した。点数の高い方が、ヘッド汚れの少ないことを表している。

(2) 初期ヘッド摩耗

業務用デジタルVTR (DVCPRO) のAJ-D750 (松下電器産業製) を用いて、23℃50%RH環境で記録／巻き戻し／再生を8巻連続で走行した後のヘッドの摩耗量を測定した。

(3) 傷によるヘッド粗面化

(1) 記載の全長走行評価後のヘッド表面を顕微鏡で観察し、傷の発生の有無を確認した。

【0056】表1および表2に示される結果から、以下のことが明らかである。本発明の磁気記録テープ (実施*

*例1～8) は、高さが15nmを超える研磨剤突起の存在比率が5%以下に制御されており、初期ヘッド摩耗、ヘッド汚れに優れる。一方、比較例1～5は、高さが15nmを超える研磨剤突起の存在比率が5%を超えており、上記特性に劣る。

【0057】

【発明の効果】本発明の磁気記録媒体は、原子間力顕微鏡を用いて測定された磁性層表面に存在する450μm²当たりの全研磨剤突起数のうち、高さ15nm以上の研磨剤突起数を5%以下としたことにより、高出力・高密度記録であって、ヘッド摩耗特性およびヘッド汚れ等の走行耐久性に極めて優れる。

10

フロントページの続き

(72)発明者 高野 博昭

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 5D006 BA10 DA04 FA02 FA05